

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08335768 A**(43) Date of publication of application: **17.12.96**

(51) Int. Cl

H05K 3/28
C08F 2/50
C09D151/00
C09D201/02
G03F 7/029
G03F 7/038

(21) Application number: **07161549**(71) Applicant: **TAIYO INK MFG LTD**(22) Date of filing: **06.06.95**(72) Inventor: **ARIMA MASAO**

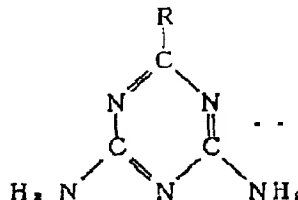
(54) **ALKALINE DEVELOPABLE ONE LIQUID
 PHOTOSOLDER RESIST COMPOSITION AND
 SOLDER RESIST FILM OBTAINABLE FROM THE
 RESIST**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide an excellent hardened film through simple irradiation with active energy beam after exposure and development by containing a solid state polymer compound or oligomer having a carboxyl group or carboxyl group and a photoreactive unsaturated group, a liquid state multifunctional unsaturated group and/or an organic solvent, a photopolymerization starting agent, and a specified melamine based compound.

CONSTITUTION: The alkaline developable one liquid photosolder resist composition contains a polymer compound, taking solid state under room temperature, having one or more free carboxyl group or one or more free carboxyl group and one or more photoreactive unsaturated group in one molecule, a multifunctional unsaturated group and/or an organic solvent as a diluent taking liquid state under room temperature, a photopolymerization starting agent, and a melamine based compound as shown by the formula or its derivative. In the formula, R represents $-NH_2$, $-OCH_3$, an aromatic hydrocarbon or an alkyl group of 1-4C. Furthermore, the composition may contain 2,4,6-trimercapto- S-triazine.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-335768

(43) 公開日 平成8年(1996)12月17日

| (51) Int.Cl. ⁹ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|----------------|--------|
| H 0 5 K 3/28 | | | H 0 5 K 3/28 | D |
| C 0 8 F 2/50 | MDN | | C 0 8 F 2/50 | MDN |
| C 0 9 D 151/00 | P G X | | C 0 9 D 151/00 | P G X |
| 201/02 | J A U | | 201/02 | J A U |
| G 0 3 F 7/029 | | | G 0 3 F 7/029 | |

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-161549

(22) 出願日 平成7年(1995)6月6日

(71) 出願人 591021305

太陽インキ製造株式会社

東京都練馬区羽沢二丁目7番1号

(72) 発明者 有馬 聖夫

埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

(74) 代理人 弁理士 ▲吉▼田 繁喜

(54) 【発明の名称】 アルカリ現像可能な一液型ソルダーレジスト組成物及びそれから得られるソルダーレジスト皮膜

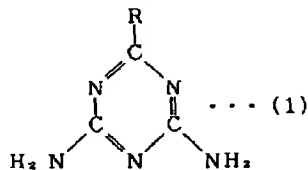
(57) 【要約】

【目的】 アルカリ現像可能な一液型ソルダーレジスト組成物及びそれから得られる耐熱性、密着性、耐無電解めっき性、電気特性等に優れたソルダーレジスト皮膜を提供する。

【構成】 (A) 1分子内に少なくとも1つ以上の遊離のカルボキシル基を有し、あるいはさらに1つ以上の光反応性不飽和基を有する室温で固形状の高分子化合物もしくはオリゴマー、(B) 希釈剤としての室温で液状の多官能不飽和化合物及び／又は有機溶剤、(C) 光重合

開始剤、及び(D) 下記化1の一般式(1)で示されるメラミン又はその誘導体、あるいは更に(E) 2, 4, 6-トリメルカプト-S-トリアジンを含む組成物を、回路形成されたプリント配線板表面に塗布、乾燥し、次いで所定の露光パターン通りに選択的に露光し、未露光部をアルカリ水溶液で現像し、その後、活性エネルギー線照射又は加熱処理のみによって、あるいはその両方の処理によって仕上げ硬化させる。

【化1】



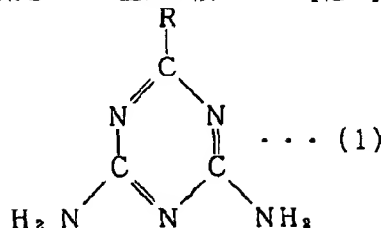
(式中、Rは-NH₂、-OCH₃、芳香族炭化水素又は炭素数1~4のアルキル基を表わす。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 1 分子内に少なくとも 1 つ以上の遊離のカルボキシル基を有し、あるいはさらに 1 つ以上の光反応性不飽和基を有する室温で固形状の高分子化合物もしくはオリゴマー、(B) 希釈剤としての室温で液

状の多官能不飽和化合物及び／又は有機溶剤、(C) 光重合開始剤、及び(D) 下記化 1 の一般式 (1) で示されるメラミン又はその誘導体を含むことを特徴とするアルカリ現像可能な一液型ソルダーレジスト組成物。

【化 1】



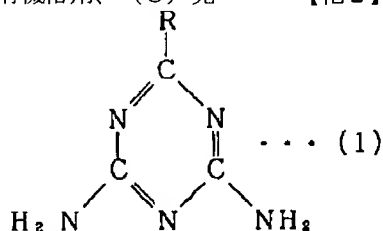
(式中、R は $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、芳香族炭化水素又は

炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を表わす。)

【請求項 2】 (A) 1 分子内に少なくとも 1 つ以上の遊離のカルボキシル基を有し、あるいはさらに 1 つ以上の光反応性不飽和基を有する室温で固形状の高分子化合物もしくはオリゴマー、(B) 希釈剤としての室温で液状の多官能不飽和化合物及び／又は有機溶剤、(C) 光

重合開始剤、(D) 下記化 2 の一般式 (1) で示されるメラミン又はその誘導体、及び(E) 2, 4, 6-トリメルカプト-S-トリアジンを含むことを特徴とするアルカリ現像可能な一液型ソルダーレジスト組成物。

【化 2】



(式中、R は $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、芳香族炭化水素又は

炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を表わす。)

【請求項 3】 前記高分子化合物もしくはオリゴマー

(A) が、クレゾールノボラック型エポキシ化合物又はフェノールノボラック型エポキシ化合物と不飽和一塩基酸との反応生成物に酸無水物を付加してなるカルボキシル基含有感光性樹脂である請求項 1 又は 2 に記載の一液型ソルダーレジスト組成物。

【請求項 4】 前記高分子化合物もしくはオリゴマー

(A) が、1 分子内に 1 つのエポキシ基と 1 つの不飽和基を併せ持つ化合物と 1 種類以上の 1 分子内に 1 つの不飽和基を有する化合物とからなる分子量 3000 ～ 60000 の共重合体と、不飽和一塩基酸との反応生成物に、酸無水物を付加してなるカルボキシル基含有感光性樹脂である請求項 1 又は 2 に記載の一液型ソルダーレジスト組成物。

【請求項 5】 前記高分子化合物もしくはオリゴマー

(A) が、不飽和一塩基酸と 1 種類以上の 1 分子内に 1 つの不飽和基を有する化合物とからなる分子量 3000 ～ 60000 の共重合体と、1 分子内に 1 つのエポキシ

基と 1 つの不飽和基を併せ持つ化合物を付加してなるカルボキシル基含有感光性樹脂である請求項 1 又は 2 に記載の一液型ソルダーレジスト組成物。

【請求項 6】 前記高分子化合物もしくはオリゴマー

(A) が、不飽和一塩基酸と 1 種類以上の 1 分子内に 1 つの不飽和基を有する化合物とからなる分子量 3000 ～ 60000 の共重合体とからなるカルボキシル基含有樹脂である請求項 1 又は 2 に記載の一液型ソルダーレジスト組成物。

【請求項 7】 前記高分子化合物もしくはオリゴマー

(A) が、(a) クレゾールノボラック型エポキシ化合物又はフェノールノボラック型エポキシ化合物と不飽和一塩基酸との反応生成物に酸無水物を付加してなるカルボキシル基含有感光性樹脂、(b) 1 分子内に 1 つのエポキシ基と 1 つの不飽和基を併せ持つ化合物と 1 種類以上の 1 分子内に 1 つの不飽和基を有する化合物とからなる分子量 3000 ～ 60000 の共重合体と、不飽和一塩基酸との反応生成物に、酸無水物を付加してなるカル

ボキシル基含有感光性樹脂、(c) 不飽和一塩基酸と1種類以上の1分子内に1つの不飽和基を有する化合物とからなる分子量3000～60000の共重合体に、1分子内に1つのエポキシ基と1つの不飽和基を併せ持つ化合物を付加してなるカルボキシル基含有感光性樹脂、及び(d) 不飽和一塩基酸と1種類以上の1分子内に1つの不飽和基を有する化合物とからなる分子量3000～60000の共重合体からなるカルボキシル基含有樹脂の2種類以上の混合物からなる請求項1又は2に記載の一液型ソルダーレジスト組成物。

【請求項8】 さらに前記高分子化合物もしくはオリゴマー(A)100重量部に対して50～500重量部の無機フィラーを含むことを特徴とする請求項1乃至7のいずれか一項に記載の一液型ソルダーレジスト組成物。

【請求項9】 さらに室温で固形状又は半固形状の多官能不飽和基含有化合物を含むことを特徴とする請求項1乃至8のいずれか一項に記載の一液型ソルダーレジスト組成物。

【請求項10】 前記請求項1乃至9のいずれか一項に記載の一液型ソルダーレジスト組成物を基材に塗布、乾燥後、活性エネルギー線により露光し、未露光部を現像して除去した後、活性エネルギー線を照射して仕上げ硬化してなるソルダーレジスト皮膜。

【請求項11】 前記請求項1乃至9のいずれか一項に記載の一液型ソルダーレジスト組成物を基材に塗布、乾燥後、活性エネルギー線により露光し、未露光部を現像して除去した後、100～150℃での加熱処理、又は該加熱処理と活性エネルギー線照射により仕上げ硬化してなるソルダーレジスト皮膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アルカリ現像可能な一液型ソルダーレジスト組成物に関し、さらに詳しくは、プリント配線板の永久マスクとしての使用に適し、露光後、アルカリ水溶液で現像することによって画像形成し、活性エネルギー線照射又は/及び加熱処理により仕上げ硬化することにより、耐熱性、密着性、耐無電解めっき性並びに電気特性に優れた硬化膜を形成できるアルカリ現像可能な一液型の液状ソルダーレジスト組成物に関する。本発明はまた、上記組成物から得られるソルダーレジスト皮膜に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、一部の民生用プリント配線板並びにほとんどの産業用プリント配線板のソルダーレジストには、高精度、高密度の観点から、露光後、現像することにより画像形成し、熱及び光照射で仕上げ硬化(本硬化)する液状現像型ソルダーレジストが使用されている。また、環境問題への配慮から、現像液として希アルカリ水溶液を用いるアルカリ現像タイプの液状ソルダーレジストが主流になっている。このような希アルカリ水

溶液を用いるアルカリ現像タイプのソルダーレジストとしては、例えば、特開昭61-243869号公報には、ノボラック型エポキシ化合物と不飽和一塩基酸の反応生成物に酸無水物を付加した感光性樹脂、光重合開始剤、希釈剤、及びエポキシ化合物からなるソルダーレジスト組成物が、特開平3-253093号公報には、ノボラック型エポキシ化合物と不飽和一塩基酸の反応生成物に酸無水物を付加した感光性樹脂、光重合開始剤、希釈剤、ビニルトリアジン又はビニルトリアジンとジシアレンジアミドの混合物、及びメラミン樹脂からなるソルダーレジスト組成物が、そして特開平4-281454号公報には、ノボラック型エポキシ化合物と不飽和一塩基酸の反応生成物に、ジオレフィンと無水マレイン酸との反応により得られる脂環族二塩基酸無水物を付加した感光性樹脂、光重合開始剤、希釈剤、及び熱硬化促進剤としてのビニルトリアジン系化合物からなる一液型のソルダーレジスト組成物が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、現在市販されている液状のアルカリ現像型ソルダーレジストのほとんどが、ノボラック型エポキシ化合物と不飽和一塩基酸の反応生成物に酸無水物を付加した感光性樹脂、光重合開始剤などを主成分とする主剤と、希釈剤やエポキシ化合物を主成分とする硬化剤とからなる二液型のソルダーレジストであり、主剤と硬化剤をよく混合してから使用しなければ十分な特性は得られない。また、混合後のポットライフは数時間から一日と短く、さらには乾燥工程と現像工程の間にも主剤の感光性樹脂に含まれるカルボキシル基と硬化剤中のエポキシ化合物のエポキシ基が徐々に反応するため現像不良を起こすなど、作業上の問題点が多くある。また、メラミン樹脂を用いたソルダーレジストも、可使時間はエポキシ系に比べ長くなるが、二液型であること、乾燥工程と露光工程の間に雰囲気中の水分を吸湿しやすく、良好な指触乾燥性が得られないことなどの作業性の問題や、未硬化のメラミン樹脂は親水性が高いために現像工程で露光部にも現像液が侵入し、最終硬化膜にイオン性の不純物が残存する可能性が懸念される。

【0004】一方、一液型のフォトソルダーレジストとしては、前記特開平4-281454号公報に、ノボラック型エポキシ化合物と不飽和一塩基酸の反応生成物に脂環族二塩基酸無水物を付加した感光性樹脂、光重合開始剤、希釈剤、及びビニルトリアジン系化合物からなる組成物が開示されているが、ビニルトリアジン系化合物は熱硬化促進剤として使用されており、完全なソルダーレジストの特性を満たすためには露光、現像後に150℃という高温での熱硬化が必要であることを前提としている。従って、最近急速に広まりつつあるプリント配線板の薄膜化、表面実装化には対応しきれなくなっている。すなわち、薄膜の基材に150℃という高温の加熱

処理を行うと、基材に反りが生じ、部品の表面実装が不可能になる。

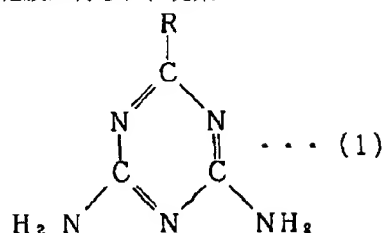
【0005】従って、本発明の目的は、上記のような欠点がなく、一液としての保存安定性やソルダーレジスト形成工程での作業性に優れ、ソルダーレジストとして満足できる耐熱性、密着性、耐無電解めっき性、電気特性等の諸特性を有する硬化膜が得られ、プリント配線板の薄膜化、表面実装化に対応可能でアルカリ現像可能な一液型の液状ソルダーレジスト組成物及びそれから得られるソルダーレジスト皮膜を提供することにある。本発明の他の目的は、露光、現像後に活性エネルギー線照射又は加熱処理のみによって、あるいはその両方の処理によって上記のような諸特性に優れた硬化膜が得られ、従って極めて作業融通性が良く、量産性、作業性よくソルダーレジスト皮膜を製造することにある。さらに本発明の目的は、露光、現像後に活性エネルギー線照射のみによって上記のような諸特性に優れた硬化膜が得られ、従来

のような高温加熱工程が不要であり、従ってプリント配線板の薄膜化、表面実装化に対応可能であり、量産性、作業性よくソルダーレジスト皮膜を製造することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明の一側面によれば、アルカリ現像可能な一液型ソルダーレジスト組成物が提供され、その第一の態様は、(A) 1分子内に少なくとも1つ以上の遊離のカルボキシル基を有し、あるいはさらに1つ以上の光反応性不飽和基を有する室温で固形状の高分子化合物もしくはオリゴマー、(B) 希釈剤としての室温で液状の多官能不飽和化合物及び／又は有機溶剤、(C) 光重合開始剤、及び(D) 下記化3の一般式(1)で示されるメラミン又はその誘導体を含むことを特徴としている。

【化3】



(式中、Rは $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、芳香族炭化水素又は炭素数1～4のアルキル基を表わす。)

【0007】一方、第二の態様は、(A) 1分子内に少なくとも1つ以上の遊離のカルボキシル基を有し、あるいはさらに1つ以上の光反応性不飽和基を有する室温で固形状の高分子化合物もしくはオリゴマー、(B) 希釈剤としての室温で液状の多官能不飽和化合物及び／又は有機溶剤、(C) 光重合開始剤、(D) 上記一般式

(1)で示されるメラミン又はその誘導体、及び(E) 2, 4, 6-トリメルカプト-S-トリアジンを含むことを特徴としている。

【0008】さらに本発明の他の側面によれば、前記アルカリ現像可能な一液型ソルダーレジスト組成物を、基材、例えば回路形成されたプリント配線板表面に、スクリーン印刷、ロールコーティング、カーテンコーティング、スプレーコーティングなどの方法により塗布し、遠赤外線乾燥炉や熱風乾燥炉等で乾燥し、続いてレーザー光等の活性エネルギー線をパターン通りに直接照射するか、又はパターン形成したフォトマスクを通して高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、無電極ランプなどから活性光線を照射して、所定の露光パターン通りに選択的に露光し、未露光部をアルカリ水溶液で現像してレジストパターンを形成し、その後、活性エネルギー線(活性光線)を照射するか、又は100～150

℃に加熱処理するか、あるいはこれら両方の処理により仕上げ硬化させることにより、耐熱性、密着性、耐無電解めっき性、電気特性等の諸特性に優れたソルダーレジスト膜が提供される。

【0009】

【発明の作用及び態様】本発明者は、前記した課題を改善する方法について鋭意研究した結果、1分子内に少なくとも1つ以上の遊離のカルボキシル基を有し、あるいはさらに1つ以上の光反応性不飽和基を有する室温で固形状の高分子化合物もしくはオリゴマー(A)を、上記一般式(1)で示されるメラミン又はその誘導体(D)あるいはさらに2, 4, 6-トリメルカプト-S-トリアジン(E)と組み合わせて用いることにより、一液としての保存安定性に優れ、作業性、量産性よく耐熱性、密着性、耐無電解めっき性、電気絶縁性、電蝕性等の諸特性に優れたレジスト膜を形成でき、活性エネルギー線照射又は／及び加熱処理で完全硬化し得るアルカリ現像可能な一液型ソルダーレジスト組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0010】すなわち、本発明の液状ソルダーレジスト組成物は、まず第一に、一液化を達成するために、従来使用されていた熱反応性のエポキシ樹脂やメラミン樹脂

を用いず、塗膜形成成分の反応性基としては不飽和基のみとしたことを特徴としている。この不飽和基、例えば不飽和二重結合は、光重合開始剤の存在下、光照射による反応は容易に進行するが、熱による反応が生起するためには170℃以上の温度が必要であることから、このような塗膜形成成分を含む組成物は優れた保存安定性を示し、本発明の目的の一つである一液化は達成される。

【0011】しかし、不飽和基のみの光重合反応により生成した硬化膜では、固くて脆くなり、 solderレジストとして十分な密着性、はんだ耐熱性等の特性が得られない。これは、不飽和基の反応時に生じる硬化収縮がエポキシ系に比べ大きいことが原因と考え、次に示すような方策、研究成果により問題点を克服し、本発明を完成するに至った。

【0012】すなわち、本発明の液状 solderレジスト組成物の第二の特徴は、塗膜の密着性を向上させるためにメラミン又はその誘導体を用いた点にある。このとき用いるメラミン又はその誘導体は、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなど非反応性塩基性化合物であり、その塩基性からプリント配線板上の銅箔へのキレート効果と塗膜中に含まれる極性分子との水素結合効果とにより、塗膜と銅箔の密着性を高めることができる。すなわち、上記メラミン又はその誘導体の2個のアミノ基はプリント配線板の銅箔(Cu)とキレートを形成し、残りのアミノ基又は官能基は塗膜形成成分の極性基(例えばカルボキシル基)と水素結合を形成し、このようにして、メラミン又はその誘導体が銅箔と塗膜形成成分をカップリングすることにより、これらの密着性を向上させるものと考えられる。

【0013】本発明の第二の態様の液状 solderレジスト組成物の特徴は、前記非反応性塩基性化合物であるメラミン又はその誘導体(D)に加えて、反応性酸性化合物である2, 4, 6-トリメルカプト-S-トリアジン(E)を加えた点にあり、これによりはんだ耐熱性等の塗膜特性が向上することが明らかとなった。これは、この化合物の-SH基が塗膜形成樹脂の不飽和二重結合と反応すること、そして酸性である2, 4, 6-トリメルカプト-S-トリアジンは塩基性のメラミン又はその誘導体と強力な塩構造を形成するため、非反応性のメラミン又はその誘導体の前記キレート効果をより強力にする働きがあるものと考えられる。このとき2, 4, 6-トリメルカプト-S-トリアジンを単独で用いたり、あるいはメラミン又はその誘導体の添加量の2倍当量を超えて多量に添加すると、該化合物の-SH基と不飽和基との付加反応が室温でも進行し、組成物が増粘するため、1液の組成物としては使用することができない。しかしながら、2, 4, 6-トリメルカプト-S-トリアジンをメラミン又はその誘導体の添加量に対して2倍当量以下、好ましくは1.5倍当量以下の量で添加した場合、組成物中でメラミン又はその誘導体と安定な塩を形成す

ることから、組成物の増粘やゲル化は起こらない。

【0014】また、本発明の液状 solderレジスト組成物の好適な態様においては、前記のような硬化収縮を少なくするため、無機フィラーを用い、しかも比較的多量に使用することが好ましい。無機フィラーの適量は前記高分子化合物もしくはオリゴマー(A)の固形分100重量部に対して50~500重量部であり、更に好ましくは150~350重量部である。無機フィラーの配合量が50重量部よりも少ないと、硬化収縮抑制効果が充分でなく、形成される solderレジストの密着性やはんだ耐熱性が低下し、一方、500重量部を超えて多量に配合すると、組成物がペースト状になり難くなり、また塗膜の耐薬品性が低下したり、現像残りが生じたりするので好ましくない。

【0015】本発明のアルカリ現像可能な一液型 solderレジスト組成物のさらに別の好適な態様においては、画像形成時の硬化と仕上げ硬化の硬化度にコントラストをつける目的で、室温で固形状もしくは半固形状の多官能不飽和基含有化合物を用いることを特徴としている。このことにより、光硬化特性と硬化膜特性の両方で良好な結果が得られる。

【0016】以下、本発明の一液型 solderレジスト組成物の各構成成分について詳しく説明する。まず、本発明に用いられる(A)1分子内に少なくとも1つ以上の遊離のカルボキシル基を有し、あるいはさらに1つ以上の光反応性不飽和基を有する室温で固形状の高分子化合物もしくはオリゴマーの例としては、以下の(a)~(d)のような樹脂が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの樹脂は、いずれも酸価30~200mg KOH/gを有することが好ましい。酸価が30mg KOH/gより少ないときは、アルカリ水溶液に対する溶解性が悪くなり、現像が困難になる。逆に、酸価が200mg KOH/gよりも多くなると、露光の条件によらず露光部の塗膜表面まで現像されてしまうので好ましくない。

【0017】(a)クレゾールノボラック型エポキシ化合物又はフェノールノボラック型エポキシ化合物と不飽和一塩基酸とのエステル化反応の際に生成する水酸基と二塩基酸無水物との付加反応によって得られるカルボキシル基含有感光性樹脂である。上記エステル化反応の際のエポキシ基と不飽和一塩基酸とのモル比は1:1が好ましく、その際生じる水酸基と二塩基酸無水物のモル比は水酸基1モルに対して0.2~0.7モルが好ましい。このようにして得られる樹脂は、クレゾールノボラック型エポキシ化合物又はフェノールノボラック型エポキシ化合物の有するベンゼン骨格による耐熱性、不飽和基の反応性、さらに水酸基と二塩基酸無水物の反応の際に生じる遊離のカルボキシル基によるアルカリ現像性が付与されたバランスの良い樹脂となる。

【0018】(b)1分子内に1つのエポキシ基と1つ

の不飽和基を併せ持つ化合物と1種類以上の1分子内に1つの不飽和基を有する化合物をラジカルもしくはアニオン重合した分子量3000~60000の共重合物のエポキシ基に、上記(a)と同様に不飽和一塩基酸を反応させ、そのとき生じる二級の水酸基に最終生成物の酸価が30~200mg KOH/gになるよう二塩基酸無水物を付加してなるカルボキシル基含有感光性樹脂であり、分子量効果による造膜性、不飽和基の反応性、さらに水酸基と二塩基酸無水物の反応の際に生じる遊離のカルボキシル基による現像性が付与された樹脂となる。分子量が3000より少なくなるとはんだ耐熱性が低くなり、一方、60000を超えて大きくなると組成物の現像性が悪くなるので好ましくなく、このことは以下の樹脂についても同様である。

【0019】(c) 不飽和一塩基酸と1種類以上の1分子内に1つの不飽和基を有する化合物をラジカルもしくはアニオン重合した分子量3000~60000の共重合物に、1分子内に1つのエポキシ基と1つの不飽和基を併せ持つ化合物のエポキシ基を最終生成物の酸価が30~200mg KOH/gになるよう前記共重合物の遊離のカルボキシル基に付加してなるカルボキシル基含有感光性樹脂であり、分子量効果による造膜性、不飽和基の反応性、遊離のカルボキシル基による現像性が付与された樹脂となる。

【0020】(d) 不飽和一塩基酸と1種類以上の1分子内に1つの不飽和基を有する化合物をラジカルもしくはアニオン重合した分子量3000~60000の共重合物からなるカルボキシル基含有樹脂である。特にこの樹脂は、光反応性基を有していないが、他の樹脂と比べて軟化点が高く、指触乾燥性に優れ、現像性も良いため、他の樹脂より分子量を大きく設定することが可能で、分子量効果により造膜性、耐熱性を有する樹脂となる。また、光反応性の不飽和基を含有していても、希釈剤として添加する室温で液状の多官能不飽和化合物が存在することにより、あるいは好ましくは後述するように室温で固形状もしくは半固形状の多官能不飽和基含有化合物を別途添加することにより、十分な光硬化性を有する。

【0021】上記カルボキシル基含有感光性樹脂(a~c)又はカルボキシル基含有樹脂(d)の調製に用いられる不飽和一塩基酸の代表的なものとしては、アクリル酸、メタアクリル酸、又はヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、フェニルグリシジル(メタ)アクリレートなど水酸基含有アクリレートの不飽和二塩基酸無水物付加物などが挙げられ、二塩基酸無水物としては無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水

フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水ナジック酸などが挙げられる。

【0022】1分子内に1つのエポキシ基と1つの不飽和基を併せ持つ化合物としては、グリシジル(メタ)アクリレート、N-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジメチルベンジル]アクリルアミド(鐘淵化学工業社製、カネカレジンAXE)、アリアルグリシジルエーテル、脂環式エポキシ基を有する(メタ)アクリルモノマー、例えば、ダイセル化学工業社製のCYCLOMER M-100、A-200などが挙げられる。

【0023】また、1分子内に1つの不飽和基を有する化合物としては、スチレン、置換スチレン、酢酸ビニルなどのビニル化合物；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート類；2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、フェニルグリシジルエーテル(メタ)アクリレートなどのアクリル酸エステル類；N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどが挙げられる。

【0024】前記希釈剤(B)としては室温で液状の多官能不飽和化合物や有機溶剤が使用できる。これら希釈剤の使用目的は、前記高分子化合物もしくはオリゴマー(A)を溶解させ、組成物を各種の塗布方法に適した粘度に調整するものである。また、室温で液状の多官能不飽和化合物は、組成物の光反応性を上げる目的や、アルカリ水溶液への溶解性を助ける役目があるので、前記高分子化合物もしくはオリゴマー(A)100重量部(固形分)に対して5重量部以上配合することが好ましい。しかし、室温で液状の多官能不飽和化合物を多量に使用すると、乾燥後の塗膜の指触乾燥性が得られ難く、そのため場合によっては非接触露光方式を採用する必要がある。また塗膜の特性も悪化する傾向があるので、前記高分子化合物もしくはオリゴマー(A)100重量部(固形分)に対して100重量部以下、特に50重量部以下が好ましい。有機溶剤に関しては、所定の乾燥条件で乾燥可能なものであれば乾燥塗膜に悪影響を与えることなく、その使用量は塗布方法によりのみ制限されるが、一般に5~300重量部の範囲内が適当である。

【0025】室温で液状の多官能不飽和化合物としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレー

ト、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートなどの水酸基含有のアクリレート類；アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどのアクリルアミド誘導体；ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレートなどの水溶性のアクリレート類；トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの多官能性アクリレート類；及び上記アクリレート類に対応するメタアクリレート類などが挙げられ、単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

【0026】有機溶剤としては、ケトン類、セロソルブ類、カルピトール類、セロソルブアセテート類、カルピトールアセテート類、プロピレングリコールエーテル類、ジプロピレングリコールエーテル類、プロピレングリコールエーテルアセテート類、ジプロピレングリコールエーテルアセテート類、芳香族炭化水素類等があり、単独で又は2種類以上の混合物として使用することができる。

【0027】光重合開始剤（C）としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルのごときベンゾインとベンゾインアルキルエーテル類；アセトフェノン、2，2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2，2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1，1-ジクロロアセトフェノンのごときアセトフェノン類；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノアミノプロパノン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、N，N-ジメチルアミノアセトフェノンのごときアミノアセトフェノン類；2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノンのごときアントラキノン類；2，4-ジメチルチオキサントン、2，4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2，4-ジイソプロピルチオキサントンのごときチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールのごときケタール類；ベンゾフェノン、4，4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノンのごときベンゾフェノン類又はキサントン類；2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられ、これら公知慣用の光重合開始剤は単独で又は2種類以上の混合物として使用でき、さらにはトリエタノールアミンなどの第3アミン、ジメチルアミノ安息香酸エチルなどの光開始助剤を加えることができる。そして、その使用量は前記高分子化合物もしくはオリゴマー（A）100重量部（固形分）に対して0.5～20重量部が好ましい。

【0028】前記一般式（1）で示されるメラミン又はその誘導体（D）は単独であるいは2種類以上の混合物

として使用できる。具体例としては、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなどが挙げられる。これらを使用する目的は、銅への密着性を上げるためであり、結果として硬化膜の耐熱性や耐無電解めっき性が向上する。その配合量は、前記高分子化合物もしくはオリゴマー（A）100重量部（固形分）に対して0.1～10重量部が好ましく、0.1重量部より少ないと密着性付与効果がほとんど得られず、逆に10重量部より多過ぎると一液としての安定性や硬化膜の耐性が劣化するので好ましくない。

【0029】前記無機フィラーとしては、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素粉、微粉状酸化ケイ素、無定形シリカ、タルク、クレー、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、マイカ等の公知慣用の無機フィラーを単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。これらは塗膜の硬化収縮を抑制し、密着性、硬度などの特性を向上する目的で用いられる。無機フィラーの配合量については既に説明したとおりである。

【0030】また、本発明の組成物は、光硬化性、耐熱性そして耐薬品性を向上させる目的で、室温で固形状もしくは半固形状の多官能不飽和基含有化合物、例えばビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物又はフェノールノボラック型エポキシ化合物と不飽和一塩基酸との反応生成物や、1分子内に1つのエポキシ基と1つの不飽和基を併せ持つ化合物と1種類以上の1分子内に1つの不飽和基を有する化合物からなる分子量数千から数万の共重合物と不飽和一塩基酸との反応生成物などのエポキシ（メタ）アクリレート、又は公知慣用の不飽和ポリエステル樹脂を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。ここで、不飽和一塩基酸や1分子内に1つのエポキシ基と1つの不飽和基を併せ持つ化合物、1分子内に1つの不飽和基を有する化合物としては前述したものを用いることができる。

【0031】本発明の組成物はさらに、必要に応じて、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルー、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラックなどの公知慣用の着色剤、オルベン、ベントン、モンモリロナイトなどの公知慣用の揺変剤、シリコーン系、フッ素系又は高分子系等の公知慣用の消泡剤、レベリング剤などを添加することもできる。

【0032】以上のような組成を有する本発明のソルダーレジストインキ組成物は、必要に応じて希釈して塗布方法に適した粘度に調整し、これを例えば、回路形成されたプリント配線板にスクリーン印刷法、カーテンコート法、スプレーコート法、ロールコート法等の方法により塗布し、例えば60～100℃の温度で組成物中に含まれる有機溶剤を揮発乾燥させることにより、タックフリーの塗膜を形成できる。その後、レーザー光等を露光

パターン通りに直接照射するか、又は所定の露光パターンを形成したフォトマスクを通して選択的に活性エネルギー線により露光し、未露光部を希アルカリ水溶液により現像してレジストパターンを形成でき、さらに、活性エネルギー線の照射又は100～150℃での加熱処理あるいはその両方の処理で最終硬化させることにより、密着性、硬度、はんだ耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、電気絶縁性、耐電蝕性、耐めっき性に優れたソルダーレジスト膜が形成される。

【0033】上記アルカリ水溶液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類などのアルカリ水溶液が使用できる。また、光硬化させるための照射光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ又はメタルハライドランプなどが適当である。その他、レーザー光線なども活性光線として利用できる。

【0034】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでないことはもとよりである。なお、「部」及び「%」とあるのは、特に断りのない限り全て重量基準である。

【0035】合成例1

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のエピクロンN-695（大日本インキ化学工業社製、エポキシ当量＝220）220部を攪拌機及び還流冷却器の付いた四つ口フラスコに入れ、カルビトールアセテート214部を加え、加熱溶解した。次に、重合禁止剤としてヒドロキノ0.1部と、反応触媒としてジメチルベンジルアミン2.0部を加えた。この混合物を95～105℃に加熱し、アクリル酸72部を徐々に滴下し、16時間反応させた。この反応生成物を、80～90℃まで冷却し、テトラヒドロフタル酸無水物106部を加え、8時間反応させ、冷却後、取り出した。このようにして得られたエチレン性不飽和結合及びカルボキシル基を併せ持つ感光性樹脂は、不揮発分65%、固形物の酸価100mg KOH/g、Mw3,500であった。以下、この反応溶液をaワニスと称す。

【0036】合成例2

温度計、攪拌器、滴下ロート、及び還流冷却器を備えたフラスコにメチルメタクリレート、グリシジルメタアクリレートのモル比が4：6になるように仕込み、溶媒にカルビトールアセテート、触媒にアゾビスイソブチロニトリル（以下、AIBNと略称する）を用い、窒素雰囲気下、80℃で4時間攪拌し、樹脂溶液を得た。この樹脂溶液を冷却し、重合禁止剤としてメチルヒドロキノ、触媒としてテトラブチルホスホニウムブロミドを用い、アクリル酸を95～105℃で16時間の条件でエポキシ基に対して100%付加反応させた。この反応生

成物を、80～90℃まで冷却し、テトラヒドロフタル酸無水物を8時間反応させ、冷却後、取り出した。このようにして得られたエチレン性不飽和結合及びカルボキシル基を併せ持つ感光性樹脂は、不揮発分65%、固形物の酸価100mg KOH/g、Mw15,000であった。以下、この反応溶液をbワニスと称す。

【0037】合成例3

温度計、攪拌器、滴下ロート、及び還流冷却器を備えたフラスコに、メチルメタクリレート、エチルメタアクリレート、メタアクリル酸をモル比で1：1：2になるように仕込み、溶媒としてジプロピレングリコールモノメチルエーテル、触媒としてAIBNを入れ、窒素雰囲気下、80℃で4時間攪拌し、樹脂溶液を得た。この樹脂溶液を冷却し、重合禁止剤としてメチルヒドロキノ、触媒としてテトラブチルホスホニウムブロミドを用い、グリシジルメタアクリレートを95～105℃で16時間の条件で20モル%付加反応させ、冷却後、取り出した。このようにして得られたエチレン性不飽和結合及びカルボキシル基を併せ持つ感光性樹脂は、不揮発分65%、固形物の酸価120mg KOH/g、Mw35,000であった。以下、この反応溶液をcワニスと称す。

【0038】合成例4

温度計、攪拌器、滴下ロート、及び還流冷却器を備えたフラスコに、メチルメタクリレート、エチルメタアクリレート、フェニルグリシジルメタアクリレート、メタアクリル酸を2：2：3：3のモル比で仕込み、溶剤にジプロピレングリコールモノメチルエーテル、触媒にAIBNを用い、窒素雰囲気下、80℃で4時間攪拌し、樹脂溶液を得た。このようにして得られたカルボキシル基を持つ感光性樹脂は、不揮発分65%、固形物の酸価120mg KOH/g、Mw25,000であった。以下、この反応溶液をdワニスと称す。なお、前記合成例において、分子量の測定は、(株)島津製作所製ポンプLC-6ADと昭和電工(株)製カラムShodex（登録商標）KF-804、KF-803、KF-802を3本つないだ高速液体クロマトグラフィーにより測定した。

【0039】実施例1～12及び比較例1～8

前記各合成例で得られたワニスをを用い、表1～3に示す配合成分を、3本ロールミルで混練し、感光性樹脂組成物を得た。そして、各組成物の特性値を表1～3に併せて示す。なお、各表中の性能試験の方法は以下の通りである。

【0040】（1）一液安定性：上記各実施例及び比較例の組成物を20℃の恒温恒湿槽に保管し、EHD型粘度計の5回転値を1から60日後まで測定し、増粘の有無を確認した。判定基準は以下のとおりである。

○：増粘率が120%以内。

△：増粘率が200%以内。

×：ゲル化もしくは増粘率が 200%以上。

【0041】特性試験：上記各実施例及び比較例の組成物を、パターン形成された銅箔基板上にスクリーン印刷で全面塗布し、90℃で10分乾燥し、タックフリーの塗膜を形成した。この基板にネガフィルムを当て、ソルダーレジストパターン通りに露光し、スプレー圧 2 kg/cm² の 1%炭酸ソーダ水溶液で現像し、パターン形成した。この基板を、UVコンベア炉にて積算露光量 1000 mJ/cm² で紫外線照射して仕上げ硬化し、評価基板を作製した。

【0042】(2) はんだ耐熱性：ロジン系フラックスを塗布した評価基板を、予め 260℃に設定したはんだ槽に 5 秒間浸漬し、変性アルコールでフラックスを洗浄した後、目視によるレジスト層の膨れ・剥がれについて評価した。判定基準は以下のとおりである。

◎：5 秒間浸漬を六回以上繰り返しても剥がれが認められない。

○：5 秒間浸漬を三回以上繰り返しても剥がれが認められない。

△：5 秒間浸漬を三回以上繰り返すと少し剥がれる。

×：一回の浸漬で塗膜に膨れ、剥がれがある。

【0043】(3) 密着性：上記の評価基板を、JIS D-0202の試験法に従い、基盤目状にクロスカットを入れ、セロハン粘着テープによるピールテストを行い、レジスト層の剥がれについて評価した。判定基準は以下のとおりである。

○：全く剥がれが認められないもの

△：ほんの僅かに剥がれたもの

×：塗膜に剥がれがあるもの

【0044】(4) 無電解金めっき耐性：市販品の無電解ニッケルめっき浴及び無電解金めっき浴を用いてニッケル 5 μm、金 0.03 μm の条件でめっきを行い、テープピーリングにより、レジスト層の剥がれの有無やめっきのしみ込みの有無を評価した。判定基準は以下のとおりである。

○：全く変化が認められないもの

△：ほんの僅かに剥がれ、しみ込みしたもの

×：塗膜に剥がれがあるもの

【0045】(5) 電蝕性：銅箔基板に代えて IPC B-25 のクシ型電極 B クーポンを用い、上記の条件で評価基板を作製し、このクシ型電極に DC 100 V のバイアス電圧を印加し、40℃、90% R. H. の恒温恒湿槽にて 500 時間後のマイグレーションの有無を確認した。判定基準は以下のとおりである。

○：全く変化が認められないもの

△：ほんの僅か変化したもの

×：マイグレーションが発生しているもの

【0046】(6) 電気絶縁性：銅箔基板に代えて IPC B-25 のクシ型電極 B クーポンを用い、上記の条件で評価基板を作製し、このクシ型電極に DC 500 V のバイアス電圧を印加し、絶縁抵抗値を測定した。

【0047】

【表 1】

| 例No. | 実施例 | | | | 比較例 | | | |
|--------------------------|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| aワニス | 154 | — | — | — | 154 | — | — | — |
| bワニス | — | 154 | — | — | — | 154 | — | — |
| cワニス | — | — | 154 | — | — | — | 154 | — |
| dワニス | — | — | — | 154 | — | — | — | 154 |
| イルガキュア-907 ¹⁾ | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| TMPTA ²⁾ | 30 | 30 | 50 | 60 | 30 | 30 | 50 | 60 |
| フタロシアニングリーン | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 硫酸バリウム | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| タルク | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| フェノールノボラック エポキシアクリレート | 20 | 10 | 40 | 80 | 20 | 10 | 40 | 80 |
| カルビトールアセテート | 50 | 50 | 30 | 50 | 50 | 50 | 30 | 50 |
| メラミン | 2 | 2 | 2 | 2 | — | — | — | — |
| 一液安定性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| はんだ耐熱性 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | × | × |
| 密着性 | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | △ | △ | △ |
| 無電解金めっき耐性 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | × | × |
| 電蝕性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 電気絶縁性 | 10 ¹³ Ω | 10 ¹³ Ω | 10 ¹³ Ω | 10 ¹³ Ω | 10 ¹³ Ω | 10 ¹³ Ω | 10 ¹³ Ω | 10 ¹³ Ω |
| 備考 | ¹⁾ : 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノアミノプロパノ ン-1 (チバガイギー社製光重合開始剤) ²⁾ : トリメチロールプロパントリアクリレート | | | | | | | |

表1に示す結果から明らかなように、本発明の実施例1～4の液状ソルダーレジスト組成物は一液安定性に優れ、また得られた硬化膜もはんだ耐熱性、密着性、無電解金めっき耐性、電蝕性、及び電気絶縁性に優れていたが、メラミンを含有していない液状ソルダーレジスト組

成物を用いた比較例1～4では、硬化膜がはんだ耐熱性及び無電解金めっき耐性に劣り、また密着性もそれ程良好ではなかった。

【0048】

【表2】

| 例No. | 実施例 | | | | 比較例 | | | |
|-----------------------------|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | 5 | 6 | 7 | 8 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| ｂワニス | 154 | 154 | 154 | 154 | 154 | 154 | 154 | 154 |
| イルガキュア-907 ¹⁾ | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| TMPTA ²⁾ | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| フタロシアニングリーン | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 硫酸バリウム | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| タルク | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| フェノールノボラック エポキシアクリレート | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| カルピトールアセテート | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| アセトグアナミン | 2 | — | — | — | — | — | — | — |
| ベンゾグアナミン | — | 2 | — | — | — | — | — | — |
| 2, 4, 6-トリメル カプト-S-トリアジン | — | — | 1 | 2 | 5 | 2 | — | — |
| メラミン | — | — | 2 | 2 | 2 | — | — | — |
| ジシアンジアミド | — | — | — | — | — | — | 2 | — |
| 2-メチルイミダゾール | — | — | — | — | — | — | — | 2 |
| 一液安定性 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | ○ | ○ |
| はんだ耐熱性 | ○ | ○ | ● | ● | ○ | △ | × | × |
| 密着性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 無電解金めっき耐性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | × | × |
| 電蝕性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ |
| 電気絶縁性 | 10 ¹² Ω | 10 ¹² Ω | 10 ¹² Ω | 10 ¹² Ω | 10 ¹² Ω | 10 ¹² Ω | 10 ¹² Ω | 10 ¹² Ω |
| 備考 | ¹⁾ : 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノアミノプロパノ ン-1 (チバガイギー社製光重合開始剤) ²⁾ : トリメチロールプロパントリアクリレート | | | | | | | |

表2に示す結果から明らかなように、本発明の実施例5～8の液状ソルダーレジスト組成物は一液安定性に優れ、また得られた硬化膜もはんだ耐熱性、密着性、無電解金めっき耐性、電蝕性、及び電気絶縁性に優れていたが、2, 4, 6-トリメルカプト-S-トリアジンを単独で含有する液状ソルダーレジスト組成物を用いた比較例6及びメラミンの2.5倍量の2, 4, 6-トリメルカプト-S-トリアジンを含む液状ソルダーレジスト組成物を用いた比較例5では、一液安定性が悪く、実

施に際しては二液型に組成する必要がある。一方、メラミンに代えて硬化促進剤としてジシアンジアミドや2-メチルイミダゾールを含む液状ソルダーレジスト組成物を用いた比較例7及び8では、一液安定性は良好であったものの、硬化膜がはんだ耐熱性や無電解金めっき耐性に劣っていた。

【0049】

【表3】

| 実施例 No. | 9 | 10 | 11 | 12 |
|--------------------------|---|--------------------|--------------------|--------------------|
| ｂワニス | 154 | 154 | 154 | 154 |
| イルガキュア-907 ¹⁾ | 10 | 10 | 10 | 10 |
| TMPTA ²⁾ | 30 | 30 | 50 | 60 |
| フタロシアニングリーン | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 硫酸バリウム | 0 | 100 | 200 | 300 |
| タルク | 0 | 50 | 100 | 200 |
| フェノールノボラック エポキシアクリレート | 20 | 10 | 40 | 80 |
| カルビトールアセテート | 50 | 50 | 30 | 50 |
| メラミン | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 一液安定性 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| はんだ耐熱性 | △ | ○ | ○ | ○ |
| 密着性 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 無電解金めっき耐性 | △ | ○ | ○ | ○ |
| 電蝕性 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 電気絶縁性 | 10 ¹⁸ Ω | 10 ¹⁸ Ω | 10 ¹⁸ Ω | 10 ¹⁸ Ω |
| 備考 | ¹⁾ : 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリ ノアミノプロパノン-1 (チバガイギー社製光重合開始剤) ²⁾ : トリメチロールプロパントリアクリレート | | | |

表3に示す結果から明かなように、充分な量の無機フィラーを含む液状ソルダーレジスト組成物を用いた場合（実施例10～12）、一液安定性に優れ、また得られた硬化膜ははんだ耐熱性、密着性、無電解金めっき耐性、電蝕性、及び電気絶縁性に優れていたが、無機フィラーを含まない液状ソルダーレジスト組成物を用いた場合（実施例9）、硬化膜ははんだ耐熱性及び無電解金めっき耐性が実施例10～12に比べて若干劣っていた。

【0050】

【発明の効果】以上のように、本発明の液状フォトソルダーレジスト組成物は、1分子内に少なくとも1つ以上の遊離のカルボキシル基を有し、あるいはさらに1つ以上の光反応性不飽和基を有する室温で固形状の高分子化合物もしくはオリゴマー（A）を、前記一般式（1）で

示されるメラミン又はその誘導体（D）あるいはさらに2, 4, 6-トリメルカプト-S-トリアジン（E）と組み合わせて用いたため、アルカリ現像可能であると共に、一液としての保存安定性に優れ、また、形成した塗膜は露光、現像した後に活性エネルギー線照射又は／及び加熱処理によって完全硬化させることができ、作業融通性が極めてよく、耐熱性、密着性、耐無電解めっき性、電気絶縁性、電蝕性等の諸特性に優れたソルダーレジスト膜を作業性、量産性よく形成できる。また、本発明の一態様によれば、露光、現像後に活性エネルギー線照射のみによって上記のような諸特性に優れた硬化膜が得られ、従来のような高温加熱工程が不要であり、従ってプリント配線板の薄膜化、表面実装化に対応可能であり、量産性、作業性よくプリント配線板を製造できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
G03F 7/038

識別記号 庁内整理番号

F I
G03F 7/038

技術表示箇所